Ueber die

Einwirkung von Schwefelsäure

und den Chloriden derselben

auf jodierte Benzolkohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hugo Weise

aus Halle a. S.

Halle a. S.

Buchdruckerei Carl Colbatzky, Halle a. S.

1895.

Ueber die

Einwirkung von Schwefelsäure

und den Chloriden derselben

auf jodierte Benzolkohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hugo Weise

aus Halle a. S.

Halle a. S.

Buchdruckerei Carl Colbatzky, Halle a. S.

1895.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis**.

Meiner Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0024

Einleitung.

Schon von Körner und Paternò[1]) ist im Jahre 1872 die Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodbenzol studiert worden; beim Erwärmen des letzteren mit einer Mischung aus gleichen Teilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhielten sie p-Jodbenzolsulfosäure. Neumann[2]) zeigte in seiner Arbeit über „Schwefelsäure als Jodüberträger", dass beim Erwärmen gleicher Gewichtsteile Jodbenzol und konzentrierter Schwefelsäure ein Jodatom übertragen wurde und zwar in der Weise, dass sich p-Dijodbenzol und neben diesem Jodbenzolsulfosäure und Benzolsulfosäure bildeten. Folgende Umsetzungsgleichungen erläutern den Vorgang:

1) $C_6H_5J + H_2SO_4 = C_6H_4JSO_3H + H_2O$ und
2) $2C_6H_5J + H_2SO_4 = C_6H_4J_2 + C_6H_5SO_3H + H_2O$.

Auf analoge Weise erhielt Neumann aus o- und p-Jodtoluol bei Wasserbadtemperatur Dijodtoluole und sogar Trijodtoluole, aus o- und p-Jodphenol schon in der Kälte Dijodphenole. Die jodierte Toluolsulfosäure

[1]) Jahresbericht der Chemie 1872, 588.
[2]) Ber. XX, 581 u. Ann. 241, 33.

erhielten Mabery und Palmer[1]) aus o-Jodtoluol, indem sie zu diesem unter Kühlung Schwefelsäureanhydrid fügten und das Gemisch kurze Zeit erhitzten. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf asymmetrisches Monojod-m-Xylol[2]) wurde dieses in symmetrisches Dijod-m-Xylol, symmetrische Jod-m-Xylolsulfosäure und asymmetrische m-Xylolsulfosäure übergeführt.

Auch beim Jodmesitylen finden mit konzentrierter Schwefelsäure die analogen Reaktionen statt. Töhl und Eckel[3]) brachten dasselbe mit der 5-6fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure zusammen und erhielten schon nach einigen Stunden Dijodmesitylen und Mesitylensulfosäure. Auch beim Leiten der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf gut gekühltes Jodmesitylen entstand Dijodmesitylen, daneben Jodmesitylensulfosäure. Wirkte dagegen rauchende Schwefelsäure auf Jodmesitylen ein, so war das Reaktionsprodukt Trijodmesitylen und Mesitylensulfosäure; dieselben Körper entstanden, wenn Dijodmesitylen mit rauchender Schwefelsäure behandelt wurde.

Die differenzierende Wirkung der Schwefelsäure beobachtete auch Kürzel[4]) bei der Einwirkung derselben auf symmetrisches Jodpseudocumol. Er erhielt aus diesem Körper durch anhaltendes Schütteln mit Schwefelsäure festes Dijodpseudocumol (Schmelzpunkt 73°) und in wesentlich geringerer Ausbeute ein erst unter 0° erstarrendes Isomeres; ausserdem entstanden bei dieser Reaktion eine jodierte und eine jodfreie Pseudocumolsulfosäure.

---

[1]) Ber. XVII, Ref. 487.
[2]) Ber. XXVI, 1105 und Ber. XXIII, 1634.
[3]) Ber. XXVI, 1099.
[4]) Ber. XXII, 1586.

Den angeführten Reaktionen entsprechende Umlagerungen mittelst Schwefelsäure wurden auch von mir, wie in der nachfolgenden Abhandlung näher gezeigt werden wird, bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorjodxylol festgestellt; auch hier fand eine Uebertragung des Jodatoms statt, indem sich Chlordijodxylol bildete; daneben entstand eine jodierte Xylolsulfosäure.

Das Verhalten des symmetrischen Dijod-m-Xylols [1]) gegen schwach rauchende Schwefelsäure ist analog dem des Monojod-m-Xylols gegen Schwefelsäure, insofern bei dieser Reaktion Tetrajod-m-Xylol und Dijod-m-Xylolsulfosäure entstehen.

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigen Dibrom- und Dichlor-m-Xylol gegen Schwefelsäure. Nach den Untersuchungen von Jacobsen [2]) entsteht aus dem festen symmetrischen Dibrom-m-Xylol durch Erhitzen mit Schwefelsäure hauptsächlich das flüssige benachbarte Dibrom-m-Xylol, daneben in geringer Menge sowohl die Sulfosäure des benachbarten wie auch des symmetrischen Dibrom-m-Xylols. Aus dem festen symmetrischen Dichlor-m-Xylol erhielt Koch [3]) beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein flüssiges isomeres Dichlor-m-Xylol (Siedepunkt 222°), in welchem die Chloratome die zweite und vierte Stelle einnahmen; auch wurden hierbei in geringer Menge die Sulfosäuren des benachbarten wie des symmetrischen Dichlor-m-Xylols gebildet. Das Entstehen eines isomeren Produktes beobachtete auch Franke [4]) beim längeren Stehenlassen von festem symmetrischen Chlorpseudocumol $[C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\overset{6}{C}l]$ mit rauchender Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt war das flüssige benachbarte Chlorpseudocumol $[C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\overset{2}{C}l]$.

[1]) Ber. XXVI, 1105.
[2]) Ber. XXI, 2827.
[3]) Ber. XXIII, 2318.
[4]) Franke, Inaug.-Diss., Rostock 1891.

Aus festem symmetrischen Brompseudocumol erhielt Jacobsen[1]) durch anhaltendes Schütteln mit der etwa fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure und zwei- bis dreiwöchentlichem Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur die beiden Sulfosäuren des benachbarten Brompseudocumols, in welchem die Sulfogruppe das eine Mal an die fünfte, das andere Mal an die sechste Stelle im Benzolkern gebunden ist.

Da nähere Untersuchungen über das Verhalten der Chloride der Schwefelsäure — des Schwefelsäurechlorhydrins und des Sulfurylchlorids — zu jodierten Benzolkohlenwasserstoffen nicht bekannt sind, so habe ich mich im folgenden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Töhl mit dieser Arbeit beschäftigt. Es möge mir gestattet sein, hier eine kurze Uebersicht über die dabei bekannt gewordenen Reaktionen zu geben.

In allen Fällen bildeten sich bei der Behandlung von jodiertem Benzol, Toluol und Xylol mit dem einfachen Chlorid der Schwefelsäure — dem Schwefelsäurechlorhydrin — in reichlicher Menge die den angewandten jodierten Kohlenwasserstoffen entsprechenden Sulfosäuren; in geringerer Menge wurden daneben auch direkt die Chloride derselben erhalten. Zu bemerken ist, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Jodbenzol ausser der Jodbenzolsulfosäure auch ein Jodbenzolsulfon erhalten wurde. Der Vorgang lässt sich durch folgende Reaktionsformel deuten:

$$2C_6H_5J + SO_2OHCl =$$
$$C_6H_4J \cdot SO_2 \cdot C_6H_4J + H_2O + HCl.$$

Eine Jodabscheidung habe ich bei den angestellten Versuchen niemals bemerken können. Von Eckel[2]) ist eine solche bei der Einwirkung von Schwefelsäure-

[1]) Ber. XXII, 1580.
[2]) Ber. XXVI, 1099.

chlorhydrin auf Jodmesitylen beobachtet worden; er erhielt bei dieser Reaktion Trichlormesitylen und Mesitylensulfosäure.

Das Dichlorid der Schwefelsäure — das Sulfurylchlorid — besitzt vor allen Dingen die Fähigkeit, unter Abspaltung von schwefliger Säure chlorierend zu wirken. Diese Wirkung des Sulfurylchlorids ist schon seit langer Zeit bekannt. Dubois[1]) zeigte zuerst, dass aus Benzol, mit Sulfurylchlorid auf 150° erhitzt, Monochlorbenzol entstand und dass Phenol, mit SO_2Cl_2 behandelt, Monochlorphenol bildete. Aus Anilin erhielt Wenghöfer[2]) mit SO_2Cl_2 Trichloranilin; Acetanilid gab mit SO_2Cl_2 Mono- und Dichloracetanilid; aus Dimethylanilin erhielt er ein Dichlordimethylanilin. Reinhard[3]) erhielt aus Resorcin je nach den angewandten Mengeverhältnissen und der Dauer der Einwirkung Mono-, Di- und Trichlorresorcin. Ganz analoge Resultate erzielten Eberhard und Töhl[4]) bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzol, Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe.

Auch beim Behandeln jodierter Kohlenwasserstoffe mit Sulfurylchlorid konnte ich die chlorierende Wirkung desselben beobachten; in allen Fällen wurde ein Chlorjodprodukt gebildet. Die Säurechloridnatur des Sulfurylchlorids habe ich nur bei der Einwirkung desselben auf Jodxylol bemerken können, indem neben Chlorjodxylol in geringer Menge Jodxylolsulfochlorid, in grösserer Ausbeute Xylolsulfochlorid entstanden.

Ausser den angeführten Reaktionen beobachtete Töhl[5]) noch, dass Jodbenzol, mit einer grösseren Menge Sul-

---

[1]) Dubois, Zeitschrift 1866, 705.
[2]) Ber. XI, 149.
[3]) Ber. X, 1525 und XI, 1381.
[4]) Ber. XXVI, 2940.
[5]) Ber. XXVI, 2949.

furylchlorid unter Zusatz einiger Tropfen Wasser behandelt, in Phenyljodidchlorid überging. Aus Jodtoluol entstand auf dieselbe Weise Tolyljodidchlorid. Auch beim Behandeln des Jodxylols und Jodmesitylens mit Sulfurylchlorid auf angegebene Art scheinen sich zunächst Jodidchloride zu bilden, die jedoch trotz angewandter Zeit und Mühe nicht isoliert werden konnten, da sie sich zu schnell zersetzten und wahrscheinlich in Gemenge von Mono- und Dichlorprodukte zerfielen.

I.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf jodierte Benzolkohlenwasserstoffe.

1. Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Jodbenzol.

Das für die nachstehenden Versuche erforderliche Jodbenzol wurde nach der Sandmeyer'schen[1]) Reaktion aus Anilin mittelst der Diazoverbindung hergestellt. 50 gr salzsaures Anilin wurden in einem Rundkolben mit ungefähr 150—200 ccm Wasser versetzt und so lange Salzsäure hinzugefügt, bis eine Lösung des salzsauren Anilins eintrat. Diese Lösung wurde sodann zwecks Diazotierung mit einer konzentrierten Lösung von 27 gr Natriumnitrit versetzt. Zur Diazotierung ist nach folgender Gleichung ein Molekül Natriumnitrit erforderlich:

$$C_6H_5NH_2\,HCl + NaNO_2 + HCl$$
$$C_6H_5N{=}NCl + 2H_2O + NaCl.$$

[1]) Ber. XVII, 1633, 2650.

Zu dem entstandenen Diazobenzolchlorid wurde sofort eine konzentrierte wässerige Lösung von 64 gr Jodkalium gefügt, wodurch eine lebhafte Reaktion stattfand, indem Stickstoff frei wurde und Jod an dessen Stelle trat. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5N{=}NCl + KJ = C_6H_5J + N_2 + KCl.$$

Als die Reaktion nachliess, wurde zur Vervollständigung derselben der Kolbeninhalt noch ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Entweichung von Joddämpfen zu bemerken war. Allmählich sammelte sich am Boden des Kolbens ein dunkelrot bis schwarz gefärbtes Oel an, welches im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt und dann mehrmals mit Natronlauge durchschüttelt wurde, um eine Klärung des durch Jod gefärbten Oels zu erzielen. Eine vollständige Entfärbung auf diese Weise herbeizuführen, war jedoch nicht möglich, und deshalb wurde das Oel mit verdünnter Natronlauge zusammengebracht und mit Wasserdämpfen destilliert, wobei es als ein klares, schwach gelb gefärbtes Oel in die Vorlage überging. Nach dem Trocknen dieses Oels mit Chlorcalcium wurde dasselbe über einem Stückchen festen Aetzkali destilliert und so das Jodbenzol als eine nahezu farblose Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei 185 ° lag. Aus 100 gr salzsaurem Anilin erhielt ich auf diese Weise 111 gr reines Jodbenzol, eine Ausbeute, die 70 % der theoretischen beträgt.

Zur Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Jodbenzol wurde ein Gemisch gleicher Moleküle Jodbenzol und Schwefelsäurechlorhydrin angewandt, d. h. zu 14 gr SO_2OHCl wurden in einem trockenen Erlenmeyer allmählich 8 gr Jodbenzol gefügt. Dabei

trat eine lebhafte Reaktion ein, indem sich in reichlicher Menge Salzsäuredämpfe entwickelten. Um eine Jodabscheidung möglichst zu vermeiden, wurde das stark erwärmte Gefäss gut mit Eis gekühlt. Von Zeit zu Zeit wurde der Kolbeninhalt tüchtig geschüttelt und dann längere Zeit sich selbst überlassen. Ein schweres, ganz dunkel gefärbtes Oel war schliesslich das Produkt der Reaktion. Wurde dasselbe mehrere Tage der feuchten Luft ausgesetzt, so schied sich ein fester, gelblicher Körper aus ihm ab; dieser wurde schneller gewonnen, wenn das gesamte Reaktionsprodukt unter Kühlung in Wasser eingetragen und mit demselben durch wiederholtes Schütteln in innige Berührung gebracht wurde. Der vom Wasser getrennte und trockene Körper löste sich leicht in heissem Benzol, klarer jedoch in Benzol, welchem einige Tropfen Alkohol beigegeben waren, und krystallisierte beim Erkalten in schönen, weissen Nadeln aus.

Bei der qualitativen Untersuchung dieses Körpers auf Schwefel und Jod ergab sich die Anwesenheit beider Elemente, und die quantitative Analyse bewies, dass ein Jodbenzolsulfon vorlag. Das

Jodbenzolsulfon

ist in Alkohol schwer löslich, dagegen löst es sich leicht in siedendem Benzol und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in ziemlich derben, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°.

Bei der quantitativen Bestimmung des Schwefels durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser in einem geschlossenen Rohre auf 180° konnte ich zu keinem befriedigenden Resultate gelangen, da sich auf diese Weise, auch bei Erhöhung der Temperatur, die Substanz nicht vollständig oxydierte. Dieselbe wurde

deshalb im Silbertiegel mit reinem schwefelfreien Kalihydrat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und zu dieser Lösung Bromwasser gethan, um eine vollständige Oxydation herbeizuführen. Nach Vertreibung des Broms durch Salzsäure, wurde die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2799 gr Substanz gaben 0,1376 gr $BaSO_4 = 0$ 0189 gr S.

Berechnet für $C_6H_4J\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4J$:	Gefunden:
6,81 % S	6,75 % S.

Um das Halogen zu bestimmen, wurde die Substanz in einem kleinen Verbrennungsrohre mit CaO geglüht und das entstandene Jodcalcium in Essigsäure gelöst.

0,2152 gr Substanz gaben 0,2157 gr AgJ = 0,1165 gr J.

Berechnet für $C_6H_4J\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4J$:	Gefunden:
54,04 % J	54,13 % J.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2358 gr Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2660 gr CO_2 und 0,0401 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_4J\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4J$:	Gefunden:
C = 30,64 %	30,74 %
H = 1,70 %	1,86 %.

Die Entstehung des Jodbenzolsulfons wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2C_6H_5J + SO_2OHCl = C_6H_4J\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4J + HCl + H_2O.$$

Um die Konstitution dieses Sulfons festzustellen, erhitzte ich dasselbe mit konzentrierter Schwefelsäure in der Meinung, dadurch eine Sulfosäure zu erhalten. Dieselbe entstand jedoch nicht, es krystallisierte vielmehr aus der Schwefelsäurelösung beim Erkalten das Jodbenzolsulfon wieder unverändert aus. Dem Sulfon wird wohl die Para-Stellung zukommen, da die neben ihm entstandene Jodbenzolsulfosäure, wie im folgenden gezeigt werden wird, die p-Jodbenzolsulfosäure ist.

Jodbenzolsulfosaures Barium.

$(C_6H_4JSO_3)_2$ Ba.

Neben dem oben beschriebenen Jodbenzolsulfon entstand bei der Einwirkung von SO_2OHCl auf Jodbenzol auch eine Jodbenzolsulfosäure, die sich in dem wässerigen Auszuge des ursprünglich öligen Reaktionsproduktes befand.

Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde die wässerige Lösung auf dem Wasserbade mit Bariumcarbonat erwärmt und filtriert. Schon beim Erkalten schieden sich schöne, glänzende Blättchen des Bariumsalzes aus; durch etwas Eindampfen der Lösung wurde das Salz in reichlicher Menge gewonnen. In kaltem Wasser ist dasselbe schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich.

Bariumbestimmung:

0,3076 gr Substanz gaben 0,1012 gr $BaSO_4$ = 0,0595 gr Ba.

Berechnet für $(C_6H_4JSO_3)_2$ Ba:	Gefunden:
19,48 % Ba	19,34 % Ba.

Um die Konstitution dieser Sulfosäure festzustellen, wurde das Bariumsalz zunächst in das Kaliumsalz übergeführt, welches aus heissem Wasser in feinen Nadeln

krystallisierte. Aus dem Kaliumsalze wurde nach der bekannten Methode durch Verreiben desselben mit Phosphorpentachlorid das Jodbenzolsulfochlorid dargestellt. Das erhaltene weisse Pulver löste sich leicht in Aether und krystallisierte hieraus in grossen Platten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 86 – 87 ° zeigten. Der Körper ist identisch mit dem von Lenz [1]) beschriebenen Jodbenzolsulfochlorid und besitzt nach dessen Untersuchungen folgende Konstitution:

Demnach ist die aus Jodbenzol und Schwefelsäurechlorhydrin entstandene Jodbenzolsulfosäure die p-Jodbenzolsulfosäure von der Stellung:

[1]) Ber. X, 1135.

2. Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf p-Jodtoluol.

Die Darstellung des p-Jodtoluols, welche ganz analog der Bildungsweise von Jodbenzol ist, geschah aus p-Toluidin mit Hilfe der Diazoverbindung.

Schwefelsaures p-Toluidin wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert und das entstandene schwefelsaure Diazotoluol sofort mit einer konzentrierten Lösung der berechneten Menge Jodkalium versetzt, wodurch eine lebhafte Stickstoffentwickelung hervorgerufen wurde, indem Jod an Stelle des Stickstoffs trat. Folgende Gleichungen erklären die bei der Entstehungsweise von Jodtoluol stattfindenden Reaktionen:

$$\text{I. } C_6H_4(CH_3)NH_2.H_2SO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 = C_6H_4(CH_3)N{=}N.HSO_4 + NaHSO_4 + 2H_2O.$$

$$\text{II. } C_6H_4(CH_3)N{=}N.HSO_4 + KJ = C_6H_4(CH_3)J + N_2 + KHSO_4.$$

Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde der gesamte Kolbeninhalt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Am Boden des Gefässes sammelte sich ein dunkel gefärbtes Oel an, welches im Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit getrennt, darauf zur Reinigung und Entfärbung öfters mit Natronlauge durchschüttelt und dann, vermengt mit verdünnter Natronlauge, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Hierbei erstarrte das Oel in der Vorlage, zum Teil schon im Kühler, zu feinen, glänzenden Blättchen.

Jodtoluol besitzt angenehmen, aromatischen Geruch, löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 35°. Aus 100 gr Toluidin erhielt ich 112 gr Jodtoluol = 55 %

der Theorie. Dem angewandten p-Toluidin entsprechend, ist die Konstitution:

Die Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf p-Jodtoluol wurde mit einem Gemisch gleicher Moleküle beider Körper ausgeführt. Die Reaktion war hierbei nicht so stürmisch, wie bei dem Jodbenzol, und die Entwickelung von Salzsäuredämpfen fand in geringerem Masse statt. Das Gemisch färbte sich bald dunkelrot und bildete eine dicke, ölige Flüssigkeit, die nach Beendigung der Reaktion in Wasser gegossen und unter häufigem Umschütteln längere Zeit mit diesem in Berührung gelassen wurde. Darauf wurde das Oel von dem Wasser getrennt und zwecks Ueberführung eines etwa entstandenen Chlorids in das Amid mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Bei der Destillation dieser Lösung mit Wasserdämpfen ging nur eine geringe Menge eines hellgelb gefärbten Oels in die Vorlage über, welches mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert wurde. Ein Teil dieser Fraktion wurde als unverändertes Jodtoluol erkannt, während der Rest der allzu geringen Ausbeute wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Nach Unterbrechung der Destillation mit Wasserdämpfen setzte sich beim Erkalten im Destillationskolben eine grössere Menge feiner, weisser Nadeln ab, die mehrmals aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, umkrystallisiert wurden. Der Körper erwies sich bei der näheren Untersuchung als

Para-Jodtoluolsulfamid.

$C_6H_3(CH_3)JSO_2NH_2$.

Das Jodtoluolsulfamid schmilzt bei 179° und ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Es ist schon früher von Glassner[1]) durch Einwirken von SO_3 auf Jodtoluol hergestellt worden. Eine Jodbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2118 gr Substanz gaben 0,0901 gr J.

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)JSO_2NH_2$:	Gefunden:
J = 42,76 %	42,58 %.

Jodtoluolsulfosaures Barium.

$[C_6H_3(CH_3)JSO_3]_2$ Ba.

Der wässerige Auszug des bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Jodtoluol erhaltenen Oels wurde mit Bariumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt und das Filtrat hiervon etwas eingedampft.

Das Bariumsalz der Jodtoluolsulfosäure krystallisierte in feinen mattglänzenden Blättchen aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Nach Glassners Angabe soll dieses Salz ein Molekül H_2O enthalten. Trotz eingehender Untersuchungen und wiederholten Analysierens der Substanz konnte das Vorhandensein von Krystallwasser von mir nicht nachgewiesen werden, so dass obige Angabe Glassners auf Irrtum zu beruhen scheint.

Bariumbestimmung:

0,2130 gr Sbstz. gaben 0,0673 gr $BaSO_4$ 0,0396 gr Ba.

Berechnet für $[C_6H_3(CH_3)JSO_3]_2$ Ba:	Gefunden:
Ba = 18,74 %	18,59 %.

[1]) Ber. VIII, 560.

3. Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Jod-m-Xylol.

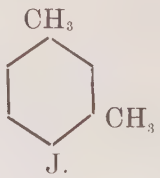
Das Jod-m-Xylol, $C_6H_3(CH_3)_2J$, wurde nach den Angaben von Bauch[1]) dargestellt. Eine bestimmte Menge asymmetrisches m-Xylidin wurde in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert und das entstandene Diazoxylolsulfat mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium versetzt. Das auf diese Weise erhaltene dunkelrot gefärbte Oel wurde mit verdünnter Natronlauge und durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Nach dem Trocknen des Oels über Chlorcalcium wurde es destilliert und so das reine Jod-m-Xylol als eine schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, die bei 229—230° siedete.

Die Reaktionen bei der Darstellung des Jod-m-Xylols verlaufen nach folgenden Gleichungen:

I. $C_6H_3(CH_3)_2NH_2.H_2SO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4$
$= C_6H_3(CH_3)_2N = N.HSO_4 + NaHSO_4 + 2H_2O.$

II. $C_6H_3(CH_3)_2N = N.HSO_4 + KJ$
$C_6H_3(CH_3)_2J + N_2 + KHSO_4.$

Dem angewandten asymmetrischen m-Xylidin entsprechend, ist die Konstitution:



[1]) Bauch, Inaug.-Diss. Rostock 1891.

In einem trocknen Erlenmeyer wurden zu 20 gr Schwefelsäurechlorhydrin allmählich 40 gr Jodxylol gegeben. Die Reaktion war nicht allzu heftig; um aber eine Jodabscheidung zu vermeiden, wurde das Gefäss gut mit Eis gekühlt. Das Gemisch färbte sich allmählich dunkelrot bis schwarz und wurde längere Zeit sich selbst überlassen. Nach beendeter Reaktion wurde die ganze teigartige Masse in Wasser gegossen, mit diesem wiederholt durchschüttelt, sodann vom Wasser getrennt und zum Zwecke der Ueberführung eines etwa entstandenen Chlorids in das Amid mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdämpfen ging nur eine geringe Menge eines hellgelb gefärbten Oels in die Vorlage über, welches sich bei der näheren Untersuchung zum grössten Teile als unverändertes Jodxylol erwies; die übrigen wenigen Tropfen konnten nicht weiter untersucht werden.

Im Kolben hinterblieb eine wässerige Lösung, in welcher ein zähflüssiger, dunkel gefärbter Körper suspendiert war, der vom Wasser getrennt und mit heissem Alkohol behandelt wurde. In diesem löste er sich auf, und beim Erkalten krystallisierten aus der Lösung weisse, sternförmig gruppierte Nadeln, die getrocknet und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Bei der qualitativen Untersuchung wurde sowohl Schwefel als Halogen nachgewiesen, und eine quantitative Analyse stellte fest, dass Jod-m-Xylolsulfochlorid vorlag. Das

Jod-m-Xylolsulfochlorid,

$C_6H_2(CH_3)_2JSO_2Cl$,

krystallisiert zum Teil in Nadeln, zum Teil in schönen, glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 74°

liegt. Folgende Formel erklärt die Bildungsweise des Sulfochlorids:

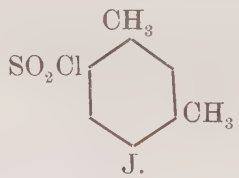
$$C_6H_3(CH_3)_2J + SO_2OHCl$$
$$= C_6H_2(CH_3)_2J\dot{S}O_2Cl + H_2O.$$

Halogenbestimmung:

0,2845 gr Substanz gaben 0,3275 gr Halogensilber = 0,2033 gr AgJ + 0,1242 gr AgCl = 0,1099 gr J + 0,0307 gr Cl.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2JSO_2Cl$:	Gefunden:
J = 38,42 %	38,63 %
Cl = 10,74 %	10,79 %.

Dieses Sulfochlorid ist bereits von Bauch[1]) aus der Jod-m-Xylolsulfosäure dargestellt worden; auch ist von ihm die Konstitution dieser Säure, welche analog der von Jacobsen[2]) und Weinberg[3]) untersuchten Chlor- und Brom-m-Xylolsulfosäure zusammengesetzt ist, festgestellt worden. Nach diesen Untersuchungen kommt dem Jod-m-Xylolsulfochlorid folgende Konstitution zu:



Jod-m-Xylolsulfamid.

$C_6H_2(CH_3)_2JSO_2NH_2$.

Wird das soeben beschriebene Jod-m-Xylolsulfochlorid in alkoholisches Ammoniak eingetragen, mit

[1]) Ber. XXVI, 1105.
[2]) Ber. XVIII, 1762.
[3]) Ber. XI, 1064.

demselben längere Zeit stehen gelassen und öfters durchschüttelt, so wird das Chlorid in das Amid übergeführt und dasselbe in feinen, weissen, sternförmig gruppierten Nadeln erhalten, die sich in heissem Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugefügt sind, leicht auflösen.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 176-177°.

Ausser auf diese Weise wurde das Amid aus dem wässerigen Kolbeninhalte gewonnen, von welchem das oben beschriebene Jodxylolsulfochlorid abgegossen war. Beim Erkalten der warmen Lösung setzten sich in reichlicher Menge schöne, weisse Nadeln ab, die nach der eben angegebenen Art mehrmals umkrystallisiert wurden und bei 176° schmolzen.

In Alhohol und Aether ist das Sulfamid leicht löslich.

Jodbestimmung:

0,1193 gr Substanz gaben 0,0484 gr J.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2JSO_2NH_2$:	Gefunden:
J = 40,84 %	40,57 %.

Jod-m-Xylolsulfosaures Barium.

$[C_6H_2(CH_3)_2JSO_3]_2$ Ba.

Der wässerige Auszug des ursprünglichen Oels wurde auf dem Wasserbade mit Bariumcarbonat erwärmt und filtriert. Darauf wurde das Filtrat etwas eingedampft, und aus dieser Lösung krystallisierte in mattglänzenden Blättchen das Bariumsalz der Jod-m-Xylolsulfosäure.

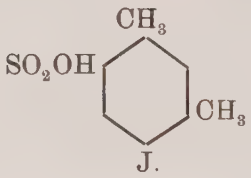
Das Salz besitzt kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Bariumbestimmung:
0,2243 gr Substanz gaben 0,0401 gr Ba.

Berechnet für $[C_6H_2(CH_3)_2JSO_3]_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 18,05 %	17,88 %.

Aus dem Bariumsalze wurde nach bekannter Methode das Sulfamid dargestellt, welches mit dem beschriebenen Amid identisch ist. Demnach kommt der Säure folgende, schon oben erwähnte Konstitution zu:

$$CH_3 : CH_3 : J : SO_2OH = 1 : 3 : 4 : 6.$$



Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass dem Schwefelsäurechlorhydrin vor allem die Eigenschaft zukommt, Sulfosäuren bzw. Sulfochloride zu bilden. Die Ausbeuten an Säuren sind ausserordentlich gut. In einem Falle — bei dem Jodbenzol — entstand neben der Säure ein jodiertes Sulfon.

II.

Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf jodierte Benzolkohlenwasserstoffe.

1. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Jodbenzol.

Einige Tropfen Jodbenzol wurden in einem Reagenzrohre mit Sulfurylchlorid übergossen und dieses Gemisch längere Zeit sich selbst überlassen. Eine Einwirkung beider Körper aufeinander war nicht zu bemerken, dieselbe trat erst ein, sobald einige Tropfen Wasser zu dem Gemisch gethan wurden. Nach kurzer Zeit schieden sich gelbliche Krystalle aus, die bald das ganze Gemisch erfüllten und als das bekannte Phenyljodidchlorid erkannt wurden. Willgerodt[1]) erhielt dasselbe durch Einleiten von Chlor in Jodbenzol, welches in Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid gelöst war. Töhl[2]) bekam denselben Körper, als er Jodbenzol in ätherischer Lösung mit Sulfurylchlorid

[1]) Ber. XXV, 3494.
[2]) Ber. XXVI, 2950.

längere Zeit der feuchten Luft aussetzte oder die Reaktion durch Zusatz einiger Tropfen Wasser einleitete. Von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers wurde Abstand genommen.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem Gemisch gleicher Moleküle Jodbenzol und Sulfurylchlorid ausgeführt. Auf Zusatz von etwas Aluminiumchlorid trat unter reichlicher Entwickelung von SO_2 eine heftige Reaktion ein, und es wurde deshalb der Kolben gut mit Eis gekühlt, um eine Jodabscheidung möglichst zu vermeiden. So oft die Reaktion nachliess, wurde wieder etwas Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nach einigen Stunden war die Einwirkung beendigt, und das dunkelgefärbte, ölige Reaktionsprodukt wurde vorsichtig unter Kühlung in Wasser gegossen und nach längerem Stehenlassen mit diesem wieder von demselben getrennt. Das Oel wurde nun mit alkoholischem Ammoniak behandelt, um etwa entstandenes Sulfochlorid in das Amid überzuführen, und darauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. In die Vorlage ging ein wasserhelles Oel über, welches bald zu einer Krystallmasse erstarrte; im Rohre des Kühlers hatten sich ebenfalls Krystalle in reichlicher Menge abgesetzt. Der erhaltene Krystallbrei löste sich leicht in Alkohol und krystallisierte aus diesem Lösungsmittel in grossen glänzenden Blättern, deren Schmelzpunkt bei 56° lag. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass der Körper das bekannte p-Chlorjodbenzol[1]) war.

Halogenbestimmung:

0,3481 gr Substanz gaben 0,5531 gr Halogensilber = 0,3434 gr AgJ + 0,2097 gr Ag Cl = 0,1856 gr J + 0,0519 gr Cl.

[1]) Journ. 1866, 455 u. Ann. 176, 33.

Berechnet für C_6H_4ClJ:	Gefunden:
J = 53,25 %	53,32 %
Cl = 14,88 %	14,91 %.

Da bei der angeführten Reaktion auch ein Sulfochlorid bezw. nach Behandlung desselben mit alkoholischem Ammoniak ein Sulfamid entstanden sein konnte, so wurde zur Probe der wässerige Kolbeninhalt nach Unterbrechung der Destillation mit Wasserdämpfen in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft. Die Bildung eines solchen Körpers war jedoch nicht nachzuweisen.

2. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf p-Jodtoluol.

Zu einer grösseren Menge Sulfurylchlorid wurden in einen Erlenmeyer einige Gramm Jodtoluol gegeben. Dieses löste sich in dem Sulfurylchlorid auf, und schon nach wenigen Augenblicken erstarrte die ganze Masse zu einem gelbgefärbten Krystallbrei. Diese Krystalle schieden aus einer wässerigen Jodkaliumlösung Jod ab und wurden bei der Untersuchung als Tolyljodidchlorid erkannt, welches sich bei ungefähr 100° zersetzte. Das Tolyljodidchlorid ist nach den beim Jodbenzol angegebenen Methoden von Willgerodt[1]) und Töhl[2]) dargestellt und von ersterem näher untersucht und beschrieben worden.

Bei einem zweiten Versuche wurde ein Molekül Sulfurylchlorid mit einem Molekül Jodtoluol unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid behandelt, wobei unter reichlicher Entwickelung von SO_2 sofort die Reaktion

[1]) Ber. XXVI, 358.
[2]) Ber. XXVI, 2950.

eintrat. Sobald dieselbe nachliess, wurden wieder kleine Mengen Aluminiumchlorid zugegeben und diese Operation so oft wiederholt, bis auf weiteren Zusatz von Al_2Cl_6 eine Einwirkung nicht mehr zu bemerken war. Das dunkel gefärbte, ölige Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgeschüttelt, darauf mit alkoholischem Ammoniak behandelt und diese Lösung dann mit Wasserdämpfen destilliert. In der Vorlage sammelte sich ein rötlich gefärbtes Oel an, welches vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der darauf folgenden fraktionierten Destillation ging bei 210—240° eine ölige Flüssigkeit über, welche in einer Kältemischung erstarrte und sich als unverändertes Jodtoluol erwies.

Die Fraktion 240—245° lieferte einige Tropfen einer Flüssigkeit, aus welcher jedoch kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte. Zwischen 245—252° destillierte der grösste Teil des Oeles über; diese Fraktion wurde nochmals destilliert und daraus 7 gr einer Flüssigkeit gewonnen, die schwach rot gefärbt war, bei 247—248° siedete und bei der Analyse ein auf Chlorjodtoluol stimmendes Resultat lieferte.

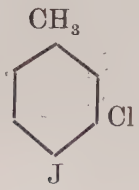
Halogenbestimmung:

0,2637 gr Substanz gaben 0,3964 gr Halogensilber = 0,1503 gr AgCl + 0,2461 gr AgJ = 0,0372 gr Cl + 0,1329 gr J.

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)ClJ$:	Gefunden:
Cl = 14,06 %	14,10 %
J = 50,29 %	50,39 %.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, besitzt das Chlorjodtoluol folgende Konstitution:

$CH_3 : Cl : J = 1 : 3 : 4.$



Ein Sulfochlorid war bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Jodtoluol nicht entstanden.

Dibromjodtoluol.

$C_6H_2(CH_3)Br_2 J.$

Diese Verbindung wurde aus dem Chlorjodtoluol dargestellt, indem dasselbe bei Gegenwart von etwas Jod mit einer grösseren Menge Brom übergossen wurde. Nach ungefähr 24 Stunden hatte sich eine gelbrote, pulverförmige Masse gebildet, die mit Sodalösung gewaschen wurde, um das unangegriffene Brom zu entfernen. Das auf diese Art erhaltene farblose Pulver krystallisierte aus Alkohol in büschelförmigen, stark glänzenden Nadeln, die bei 85—86 ° schmolzen.

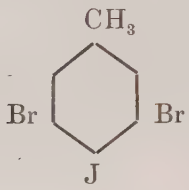
Halogenbestimmung:

0,2451 gr Substanz gaben 0,3965 gr Halogensilber — 0,2440 gr AgBr + 0,1525 gr AgJ = 0,1038 gr Br + 0,0824 gr J.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)Br_2J$:	Gefunden:
Br = 42,55 %	42,35 %
J = 33,78 %	33,62 %.

Bei dieser Reaktion war somit die eigentümliche Erscheinung aufgetreten, dass das Chlor im Benzolkern durch Brom verdrängt wurde. Dem Dibromjodtoluol kommt nach Wroblewsky[1]) folgende Konstitution zu.

$CH_3 : Br : J : Br = 1 : 3 : 4 : 5.$



Aus dieser Formel erklärt sich auch die oben erwähnte Konstitution des Chlorjodtoluols.

3. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Jod-m-Xylol.

In einem Reagenzrohre wurden einige Tropfen Jodxylol mit Sulfurylchlorid übergossen und durch Zusatz einiger Tropfen Wasser die Reaktion eingeleitet. In reichlicher Menge setzten sich Krystalle ab, die aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisierten. Obwohl wiederholt umkrystallisiert, zeigten dieselben keinen konstanten Schmelzpunkt; auch gelang es nicht trotz sorgfältig ausgeführter Analysen genügend übereinstimmende Resultate zu erzielen. Dieselben zeigten stets verschiedene und stark voneinander abweichende Prozentzahlen. Wahrscheinlich lagen Mono- und Dichlorprodukte vor, deren Trennung aber nicht gelang. Dieselben ungünstigen Resultate erzielte ich bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Jodmesitylen.

[1]) Ann. 168, 190 und Ann. 192, 209.

Bei einem anderen Versuche wurde ein Gemisch gleicher Moleküle Jodxylol und Sulfurylchlorid angewandt und dem Gemische einige Körnchen Aluminiumchlorid zugefügt. Genau wie im Vorhergehenden angegeben, so wurde auch hier wieder von Zeit zu Zeit Al_2Cl_6 hinzugethan, bis die Reaktion beendet war. Das auf diese Weise erhaltene dunkelrot gefärbte Oel wurde mit Wasser ausgeschüttelt, darauf mit alkoholischem Ammoniak übergossen und dann mit Wasserdämpfen destilliert. Hierbei ging in die Vorlage eine kleine Menge eines hellgelb gefärbten Oeles über, welches getrocknet und dann fraktioniert wurde. Die einzelnen Fraktionen waren folgende:

225—235° unangegriffenes Jodxylol,
235—260° wenige Tropfen
260—263° 3 gr
263—266° 2 gr
266—272° $3^1/_2$ gr
} einer ölartigen Flüssigkeit.

Das bei 260—272° siedende Oel wurde nochmals fraktioniert, wobei zu bemerken war, dass der Hauptteil desselben bei 265—266° als eine nahezu farblose Flüssigkeit überging, welche bei der weiteren Untersuchung als Chlorjodxylol erkannt wurde.

Halogenbestimmung:

0,2342 gr Substanz gaben 0,3316 gr Halogensilber = 0,1257 gr AgCl + 0,2059 gr AgJ = 0,0311 gr Cl + 0,1113 gr J.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2ClJ$:	Gefunden:
Cl = 13,32 %	13,28 %
J = 47,65 %	47,52 %.

Die Ausbeute an reinem Produkt war im Verhältnis zum angewandten Jodxylol (120 gr) sehr gering; sie betrug nur 11 gr.

Jod-m-Xylolsulfochlorid.

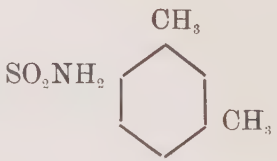
$C_6H_2(CH_3)_2JSO_2Cl.$

Die beim Fraktionieren des oben beschriebenen Oels im Kölbchen zurückbleibende zähe Masse wurde mit Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung krystallisierten beim Erkalten derbe Nadeln, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden und bei 74° schmolzen. Dieselben Nadeln — allerdings auch nur in sehr geringer Ausbeute — wurden beim Behandeln der nach dem Uebertreiben des Chlorjodxylols durch Wasserdämpfe im Kolben zurückbleibenden Schmiere mit Alkohol gewonnen.

Xylolsulfamid.

$C_6H_3(CH_3)_2SO_2NH_2.$

Nach dem Uebertreiben des Chlorjodproduktes mit Wasserdämpfen in die Vorlage, wurde die wässerige Lösung im Kolben von der soeben beschriebenen zähen, dickflüssigen Masse abgegossen und auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Es schieden sich bald feine, weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 137° lag. Der Körper ist identisch mit dem bei 137° schmelzenden asymmetrischen m-Xylolsulfamid von der Stellung:



Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:

0,1246 gr Substanz gaben 0,2361 gr CO_2 + 0,0693 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,89 %	51,68 %
H = 5,94 %	6,18 %.

Chlordibromjodxylol.

$C_6(CH_3)_2ClBr_2J$.

In einem Becherglase wurden ca. 2 gr Chlorjodxylol mit Brom übergossen und zu dem Gemenge etwas festes Jod gethan. Unter Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen trat bald eine gelinde Reaktion ein, und nach ungefähr 24 Stunden war die ganze Masse zu einem rötlichen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden mit Sodalösung gewaschen und mehrmals aus Aether umkrystallisiert. Die so erhaltenen weissen Nadeln schmolzen bei 238 °. In Aether ist der Körper leicht, in Alkohol bedeutend schwerer löslich.

Halogenbestimmung:

0,1945 gr Substanz gaben 0,3444 gr Halogensilber = 0,0655 gr AgCl + 0,1716 gr AgBr + 0,1073 gr AgJ.

Berechnet für $C_6(CH_3)_2ClBr_2J$:	Gefunden:
Cl = 8,36 %	8,33 %
Br = 37,69 %	37,53 %
J = 29,92 %	29,77 %.

Um das vorher beschriebene Chlorjodxylol näher zu charakterisieren, gedachte ich dasselbe zu sulfonieren und trug es daher in kalt gehaltenes Schwefelsäurechlorhydrin ein. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde nach früher angeführten Methoden mit alkoho-

lischem Ammoniak behandelt und mit Wasserdämpfen destilliert. Aus dem wässerigen Kolbeninhalte setzten sich beim Erkalten feine Nadeln ab, die aus Wasser und Alkohol mehrfach umkrystallisiert wurden. Es war jedoch nicht möglich, einen konstanten Schmelzpunkt zu erreichen, ebenso lieferten die Halogenbestimmungen unbefriedigende und sehr voneinander abweichende Resultate. Höchst wahrscheinlich lagen Gemenge verschiedenartig halogenisierter Xylolsulfamide vor. Da eine Trennung dieser Körper nicht zu erzielen war, so wurde von den weiteren Untersuchungen Abstand genommen, und das Verhalten von Schwefelsäure gegen Chlorjodxylol festgestellt.

III.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorjodxylol.

Eine kleine Menge von Chlorjodxylol wurde in einer Stöpselflasche mit konzentrierter Schwefelsäure mehrere Wochen stehen gelassen und von Zeit zu Zeit tüchtig durchschüttelt. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich braun und nach längerer Zeit setzten sich in derselben feine weisse Nadeln ab. Diese Reaktion erfolgte bedeutend schneller, wenn rauchende Schwefelsäure unter vorsichtigem Erhitzen angewandt wurde. Ich verfuhr nun in der Weise, dass ich in einem Reagenzrohre etwas Chlorjodxylol mit der 4—5 fachen Menge rauchender Schwefelsäure versetzte und dann vorsichtig erwärmte und zwar so lange, bis das Oel ganz zähe und dickflüssig geworden war. Darauf wurde das Rohr schnell unter Wasser abgekühlt, der ganze Inhalt sodann in Eiswasser gegossen und zu diesem etwas schweflige Säure gesetzt, um das entstandene rötliche Pulver zu entfärben. Die Flüssigkeit wurde darauf von dem Pulver getrennt und für sich besonders aufbewahrt. Nachdem auf angegebene Weise das gesamte Chlorjodxylol verarbeitet war, wurde das Pulver

in heissem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung kleine gelbliche Nadeln erhalten, die nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 212—213 ° zeigten. Nach der Analyse des Körpers war derselbe ein Chlordijodxylol.

Halogenbestimmung:

0,1081 gr Substanz gaben 0,1682 gr Halogensilber = 0,0393 gr AgCl + 0,1289 gr AgJ.

Berechnet für $C_6H(CH_3)_2ClJ_2$:		Gefunden:
Cl =	9,04 %	8,97 %
J =	64,71 %	64,39 %.

Zu einer zweiten Analyse reichte leider das vorhandene Material nicht aus.

Aus dem schwefelsauren Filtrate vom Chlordijodxylol wurde nach früher angegebenen Methoden ein Bariumsalz erhalten, dessen Analysen jedoch kein genügendes Resultat ergaben; sie führten vielmehr zu der Ansicht, dass Gemenge verschiedenartig halogenisierter Sulfosäuren vorlagen, deren Trennung jedoch trotz zeitraubender Versuche nicht bewerkstelligt werden konnte.

Nach früher angeführten Arten liess ich Brom auf Chlordijodxylol einwirken und erhielt dadurch ein Bromderivat desselben, welches aus Aether in langen, weissen Nadeln krystallisierte, deren Schmelzpunkt bei 334—335° lag. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Körper Chlorbromdijodxylol ist; seiner zu geringen Menge wegen konnte derselbe jedoch nicht näher untersucht werden.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Töhl ausgeführt.

Mit Freuden benutze ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.